



PATENT

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: HIROFUMI TAKIKAWA ET. AL.

SERIAL NO.: 10/780,714

FILED: February 19, 2004

FOR: Carbon Substance And Method For Manufacturing The
Same, Electron Emission Element And Composite
Material

GROUP ART UNIT: 2879

EXAMINER: Unassigned

ATTY. REFERENCE: TAKI3002/EM

COMMISSIONER OF PATENTS

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The below identified communication(s) or document(s) is(are) submitted in the above application or proceeding:

☒ Priority Document - Japanese Application No. 2003-041835

☒ Please debit or credit Deposit Account Number 02-0200 for any deficiency or surplus in connection with this communication.

☐ Small Entity Status is claimed.

☐

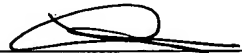
23364

CUSTOMER NUMBER

BACON & THOMAS, PLLC
625 Slaters Lane- Fourth Floor
Alexandria, Virginia 22314
(703) 683-0500

Date: September 3, 2004

Respectfully submitted,


Eugene Mar

Attorney for Applicant

Registration Number: 25,893

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 2月19日
Date of Application:

出願番号 特願2003-041835
Application Number:

ST. 10/C]: [JP2003-041835]

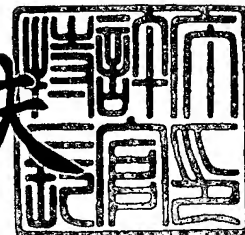
願人 双葉電子工業株式会社
Applicant(s): 滝川 浩史

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 002830

【提出日】 平成15年 2月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原 1 番地の 3 （ 1 - 1 0 4 ）

 【氏名】 滝川 浩史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市曙町字若松 1 3 1 番地 （若松荘 B - 1 2 ）

 【氏名】 藤村 洋平

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

 【氏名】 伊藤 茂生

【特許出願人】

 【識別番号】 000201814

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9

 【氏名又は名称】 双葉電子工業株式会社

 【代表者】 西室 厚

 【電話番号】 0475-32-6001

【特許出願人】

 【識別番号】 500208531

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原 1 番地の 3 （ 1 - 1 0 4 ）

 【氏名又は名称】 滝川 浩史

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002646

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素物質とその製造方法及び電子放出素子、複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、
炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から放射状に複数成長した直径 200 nm 以下の線状体を含む炭素物質。

【請求項 2】

炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の複数の構造体と、
炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から前記構造体の間を結んで成長した少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の線状体を含む炭素物質。

【請求項 3】

炭素を含む原料ガスを触媒の近傍で熱分解させて炭素物質を成長させる炭素物質の製造方法において、

前記触媒は、Ni 又は Ni の酸化物と In 又は In の酸化物を含んでおり、

前記熱分解は、 675°C 乃至 750°C の範囲で行い、

前記炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径 200 nm 以下の線状体を含むことを特徴とする炭素物質の製造方法。

【請求項 4】

炭素を含む原料ガスを触媒の近傍で熱分解させて炭素物質を成長させる炭素物質の製造方法において、

前記触媒は、Ni 又は Ni の酸化物と In 又は In の酸化物を含んでおり、

前記熱分解は、 550°C 乃至 700°C の範囲で行い、

前記炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の複数の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から該構造体の間を結んで成長した少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の線状体を含むことを特徴とする炭素物質の製造方法。

【請求項 5】

第 1 電極上に配設した電子放出材料と、
前記電子放出材料と対向して配設した第 2 電極と、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との電位差により前記電子放出材料から電子を放出する電子放出素子において、

前記電子放出材料は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径 200 nm 以下の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴とする電子放出素子。

【請求項 6】

第 1 電極上に配設した電子放出材料と、
前記電子放出材料と対向して配設した第 2 電極と、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との電位差により前記電子放出材料から電子を放出する電子放出素子において、

前記電子放出材料は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴とする電子放出素子。

【請求項 7】

母体中に、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径 200 nm 以下の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 8】

母体中に、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の複数の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から該構造体の間を結んで成長した少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 9】

炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、

炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から成長して前記構造体の表面に戻るループ構造を備えた少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 5 0 n m ~ 1 μ m の線状体を含む炭素物質。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素物質、炭素物質の製造方法及び炭素物質を電子源として利用した電子放出素子、炭素物質を母体中に含む複合材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

冷陰極である電界電子放出素子は、加熱を必要とした熱電子放出素子に比較して、省エネルギーで長寿命である。この電界電子放出素子では、低電圧駆動で電子放出を可能にすると共に電子放出効率を向上させるために、電子放出材料の先端の曲率を小さくする必要がある。

【0 0 0 3】

この観点から、近年、カーボンマイクロファイバーなどのカーボン繊維、この中でも、ナノスケールサイズのカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーなどのカーボンナノ繊維が電界電子放出素子の電子放出材料として注目されている。カーボンナノ繊維は、その外径が 1 ~ 数 1 0 0 n m、長さが数 μ m と形状的には低電圧で電界電子放出を行わせるのに十分な形態を有している。更に、その構成材料である炭素は化学的に安定で機械的にも強靱であるという特徴を持つため、電子放出素子としては、理想的な材料である。

【0 0 0 4】

従来のカーボン繊維は、レーザーアブレーション法、真空中または不活性ガス中の黒鉛電極間のアーク放電法、炭化水素ガスを原料とした C V D (C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n) 法などを使用して製造されていた。この内、C V D 法は、より規則性の高いカーボン繊維を得られる等の特徴を持つため、近年注目されている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

カーボン繊維、例えば、カーボンナノチューブを電子放出材料として使用する場合、電界の集中という点から、カーボンナノチューブは電界に沿った向き（通常は、カーボンナノチューブを配設した基板に対して垂直な方向）に配向していることが望ましい。しかしながら、カーボンナノチューブは、その形態が糸状であるため、単にカーボンナノチューブを基板に被着した場合、殆どのカーボンナノチューブはその先端が基板に対して垂直方向に揃って配向せず、低電圧駆動では不均一性が生じる等の問題があった。

【0006】

本発明は、種々の用途に利用可能であり、新規な炭素物質とその製造方法を提供することを課題としている。特に電子放出素子に適した炭素物質及びその製造方法を提供することを課題としている。また、本発明は、電子放出特性に優れた電子放出素子を提供することを課題としている。さらに、本発明は、例えば合成樹脂等の母体（マトリックス）中に分散して利用される、各種母体との密着性に優れた炭素物質及びその製造方法を提供することを課題としている。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

請求項1に記載された炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μ mの構造体と、炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から放射状に複数成長した直径200nm以下の線状体を含むことを特徴としている。

【0008】

請求項2に記載された炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μ mの複数の構造体と、炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から前記構造体の間を結んで成長した少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径50nm～1 μ mの線状体を含むことを特徴としている。

【0009】

請求項3に記載された炭素物質の製造方法は、炭素を含む原料ガスを触媒の近傍で熱分解させて炭素物質を成長させる炭素物質の製造方法において、

前記触媒は、Ni又はNiの酸化物とIn又はInの酸化物を含んでおり、

前記熱分解は、675℃乃至750℃の範囲で行い、

前記炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μ mの構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径200nm以下の線状体を含むことを特徴としている。

【0010】

請求項4に記載された炭素物質の製造方法は、炭素を含む原料ガスを触媒の近傍で熱分解させて炭素物質を成長させる炭素物質の製造方法において、

前記触媒は、Ni又はNiの酸化物とIn又はInの酸化物を含んでおり、

前記熱分解は、550℃乃至700℃の範囲で行い、

前記炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μ mの複数の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から該構造体の間を結んで成長した金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径50nm～1 μ mの線状体を含むことを特徴としている。

【0011】

請求項5に記載された電子放出素子は、第1電極上に配設した電子放出材料と、前記電子放出材料と対向して配設した第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との電位差により前記電子放出材料から電子を放出する電子放出素子において、

前記電子放出材料は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μ mの構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径200nm以下の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴としている。

【0012】

請求項6に記載された電子放出素子は、第1電極上に配設した電子放出材料と、前記電子放出材料と対向して配設した第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との電位差により前記電子放出材料から電子を放出する電子放出素子において、

前記電子放出材料は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μ mの構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した金属粒子を有する直径50nm～1 μ mの線状体を含む炭素物質を含むことを

特徴としている。

【0 0 1 3】

請求項 7 に記載された複合材料は、母体中に、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から放射状に複数成長した直径 200 nm 以下の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴としている。

【0 0 1 4】

請求項 8 に記載された複合材料は、母体中に、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の複数の構造体と、炭素を主成分とするとともに該構造体の表面から該構造体の間を結んで成長した少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の線状体を含む炭素物質を含むことを特徴としている。

【0 0 1 5】

請求項 9 に記載された炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から成長して前記構造体の表面に戻るループ構造を備えた少なくとも金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の線状体を含むことを特徴としている。

【0 0 1 6】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素物質（カーボン微粒子）は、図 3 乃至図 23 から明らかなように、新規な構造を持つものである。

すなわち、本発明の第 1 の炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の構造体と、炭素を主成分とするとともにその構造体の表面（外周表面）に成長した直径 200 nm 以下の 2 本以上の線状体を含んでいる。また、本発明の第 2 の炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の 2 以上の構造体と、炭素を主成分とするとともにその構造体の表面から 2 以上の構造体の間を結んで成長した直径が $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の金属又は金属酸化物を含む粒子（触媒又は触媒酸化物を含む微粒子）を有する線状体を含んでいる。

。さらに、本発明の第3の炭素物質は、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径1～100 μm の構造体と、炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から成長して前記構造体の表面に戻るループ構造を備えた直径50 nm～1 μm の金属又は金属酸化物を含む粒子を有する線状体を含んでいる。

【0017】

ここで、ベースとなる構造体は、球状・半球状・楕円形状・半楕円形などの曲線状の形状を有する。この構造体は、単体からなる場合、もしくは同じ形状（大きさは同じでも異なってもよい）を有する2以上の構造体の接合体からなる場合、もしくは異なる形状（大きさは同じ程度でも異なってもよい）を有する2以上の構造体の接合体からなる場合がある。そして、Ni（もしくはその酸化物）及びIn（もしくはその酸化物）もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体を含む。多くの場合、これらの金属、合金あるいはそれらの酸化物（金属酸化物、合金酸化物）が、炭素を主成分とする物質（炭素材料）に覆われた構造を持つ。これらの金属等からなる構造体のみの場合はほとんどない。

【0018】

また、線状体は、ナノサイズもしくはマイクロサイズのファイバー（内部に中空部分を有しない構造のファイバー）もしくはチューブ（内部に中空部分を有する構造のファイバー）である。どちらかという、チューブの方が多く存在する傾向にある。このファイバーとチューブの結晶性は、両者ともアモルファス構造である。一般に認識されているナノチューブほど結晶化が進んでいない。

【0019】

第1の炭素物質における線状体は、さらに、先端部にNi（もしくはその酸化物）及びIn（もしくはその酸化物）もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体からなる金属又は金属酸化物を含む粒子（触媒金属粒子又は触媒金属酸化物粒子を含む粒子）を有している。

【0020】

第2の炭素物質は、さらに、ベースとなる構造体の表面から成長した複数の構造体の間を結んでいない先端部分に金属又は金属酸化物を含む粒子（触媒金属又は触媒金属酸化物を含む粒子）を有する直径200 nm以下の1本以上の線状体

を含んでいる。これは、第 1 の炭素物質における線状体とほぼ同じである。

同様に、第 2 の炭素物質は、さらに、構造体の表面から成長しており、再び同じ構造体の表面に戻るようなループ構造を有する 1 本以上の直径 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ で金属又は金属酸化物を含む粒子（触媒又は触媒酸化物を含む粒子）を有する線状体を含んでいる。この粒子（触媒粒子）は、複数の構造体間のほぼ中央に位置している。なお、複数の構造体が接合した場合、最も大きなもので 5 mm 程度のものを確認している。

これらの粒子（触媒粒子）は、Ni（もしくはその酸化物）及び In（もしくはその酸化物）もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体を含む。

【0021】

第 2 の炭素物質における触媒粒子は、Ni（もしくはその酸化物）及び In（もしくはその酸化物）もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体を含む。

また、第 2 の炭素物質における触媒粒子は、複数の構造体間のほぼ中央に位置している。

【0022】

第 3 の炭素物質における線状体は、構造体の表面から成長しており、再び同じ構造体の表面に戻るようなループ構造を有する 1 本以上の直径 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ で金属又は金属酸化物を含む粒子を有している。第 3 の炭素物質における粒子は、ループ構造のほぼ中央に位置している。

この粒子は、Ni（もしくはその酸化物）及び In（もしくはその酸化物）もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体を含む。

このループ構造を備えた線状体は、構造体の表面のほぼ同一点にループの終端を有する場合と、異なる 2 点にループの終端を有する場合がある。

第 3 の炭素物質は、さらに、構造体の表面から成長した複数の構造体の間を結んでいない先端部分に金属又は金属酸化物を含む粒子を有する直径 200 nm 以下の 1 本以上の線状体を含んでいる。これは、第 1 の炭素物質における線状体とほぼ同じである。

【0023】

以上の通り、本発明の炭素物質は新規な構造を有するため、従来のナノカーボン（カーボン繊維）と比較して、以下の特長を備えている。

（１）電子源として利用した場合

例えば、銀ペースト等の導電性ペーストの表面に散布する（バラバラに撒く）もしくはその表面に押し付けて埋め込む場合において、ベースとなる構造体があるような向きに配置されても、基板に対して上向き方向（たとえば、引き出し電極の配設された方向）の突起が多く存在し、それらの線状体に電界を印加し易い（電界を集中し易い）。また、鋭角で、適度に分散し、かつアスペクト比が高い。このため、比較的低い電界で電界放出ができ、放出電子密度が高く、電子放出素子及びそれを使用した電子放出装置に適している。

【0024】**（２）コンポジットのフィラーとして利用した場合（複合材料の場合）**

例えば、セメント、合成樹脂、ゴム、紙、ウレタン・エラストマー・セラミック・コンクリートなど他の母体（マトリックス）材料と混合した場合、線状体の部分がアンカーとなり、抜け落ち難い。また、ファイバ（線状体）の機械的強度・弾力・回復力、導電性、表面平滑性から、これらの材料の機械的強度が向上し、耐衝撃性（緩衝性）が向上するとともに、電気・熱伝導性や塗装性が向上する。

また、導電性を有するナノ材料であるため、電磁波を渦電流の形で消費することにより吸収できる。特に、本発明の第２の炭素物質であるジョイントファイバウェブは、ループファイバを有したり、サイト間でループを形成しているため、電磁波の吸収が効率的である。同様に、本発明の第３の炭素物質は、ループファイバを有するため、電磁波の吸収が効率的である。

【0025】**（３）その他の場合**

一次電池の電極（電極をポーラス化し、電池反応を促進する）、二次電池の電極あるいは電極への混合材料（高い機械的強度・弾力・回復力が見込まれる）、燃料電池の触媒担持体（電池反応効率を改善する）、ガス貯蔵装置のガスを蓄え

る材料、ガス・液体浄化装置のフィルタ、潤滑材（表面が潤滑であるため）、金属やセラミックス、ガラスなどの研磨剤（硬質アモルファルカーボンのナノメートルサイズのため）として利用できる。

【0026】

以上の通り、本発明の炭素物質は新規な構造を有し、従来知られている製造条件によっては製造できない。従って、本発明の炭素物質の製造方法は新規なものである。

【0027】

本発明の炭素物質の製造方法は、化学気相成長法を使用する。化学気相成長法（CVD法）としては、触媒CVD法や気相熱分解法、熱CVD法や熱フィラメント支援CVD法、プラズマCVD法（プラズマ支援CVD法）などが利用できる。そして、炭素物質の製造プロセスに、特定の触媒（Ni又はNiの酸化物とIn又はInの酸化物）を含ませて、特定の温度（第1の炭素物質では675℃～750℃、第2の炭素物質では550℃～700℃）の範囲で熱分解を行い、新規な炭素物質を製造するのが特徴である。

【0028】

この製造方法について、以下さらに説明を行う。

図1は、本発明の一実施形態である炭素物質の製造に使用する装置の概略モデルを示す図である。この製造装置は、基板法に分類される最も基本的な形の熱CVD装置である。

【0029】

図1に示すように、本発明の装置は、反応容器とする反応炉1と、反応炉1に原料ガスを供給するガスボンベ2と、反応炉1に特定ガス（希釈ガス）を供給するガスボンベ3と、原料ガス及び特定ガスを一定流量で配給するガス流量制御器4と、触媒5を担持した基材とする基板6と、反応炉1の少なくとも触媒5近傍部分を加熱する加熱装置7と、反応炉1の内部を排気する排気装置8から構成される。

【0030】

反応炉1は、加熱装置7の内部に配設されている。この加熱装置7により、反

反応炉 1 は所定温度に保持される。同様にして、基板 6 は、反応炉 1 の内部に配設されている。この加熱装置 7 により、基板 6 は反応炉 1 とともに所定温度に保持される。

【0031】

上記装置を使用して、以下のプロセスで炭素物質の製造を行う。

- ① 反応炉 1 の内部に、触媒 5 を配設した基板 6 を配置する。
- ② 反応炉 1 の内部に、特定ガスを供給しつつ、反応炉 1 を加熱装置 7 で加熱して所定温度にする（加熱プロセス）。
- ③ 所定温度に達して安定した後、所定温度を維持したまま、反応炉 1 の内部に、原料ガス（炭素含有ガス）を一定時間（所定の反応時間）供給する。この状態で原料ガスが分解され、触媒 5 の表面に炭素物質が成長する（反応プロセス）。
- ④ 所定時間が経過した後、原料ガスの供給を停止する。同時に、加熱装置 7 による加熱を停止する。そして、反応炉 1 の内部に、特定ガスを供給しつつ、冷却する（冷却プロセス）。
- ⑤ 反応炉 1 が十分に冷却された後、炭素物質が成長した基板 6 を反応炉 1 から取り出す。

【0032】

上記プロセスは、触媒 CVD 法の内、基板法に分類されるものについて説明した。この基板法以外にも、流動床法や浮遊法などを使用することが可能である。ここで、流動床法とは、触媒基板を順次送り込み、移動させつつ、連続的に炭素物質を合成する方法である。また、浮遊法とは、触媒を反応容器の一方から投入し、他方から炭素物質を取り出す方法である。そして、通常は、反応容器を縦に配置して、反応容器の上から触媒粒子等を落とし、反応容器の下から成長した炭素物質を回収する。

【0033】

更に説明を加えると、流動床法又は浮遊法では、以下のプロセスで炭素物質の製造を行う。

- ① 反応容器に特定ガス（希釈ガス）を流し、所定温度まで加熱する。
- ② 所定温度を維持したまま、反応容器の内部に原料ガスを流す。

③ 所定温度を維持したまま、反応容器の内部にパウダー又は液体の触媒を投入する。その結果、反応容器の出口から炭素物質が出てくる。

【0034】

CVD法としては、先に述べたように、各種のCVD法を使用することが可能である。特に、熱フィラメントCVD法はガスを容易に分解できるため、加熱装置7の温度が低温でも炭素物質を生成することが可能であり、より好ましい。また、反応炉1内でプラズマを発生させる等しても良い。

【0035】

反応炉1には、通常、石英ガラスを用いるが、セラミックスを用いても良い。一般的には、石英ガラスの方が入手は容易である。また、大口径になると、安価になる。

反応炉1の温度は、第1の炭素物質では、675℃～750℃が好ましい。最も好適なのは、675℃から725℃である。同様に、第2の炭素物質では、550℃～700℃が好ましい。最も好適なのは、600℃から650℃である。

【0036】

反応炉1内の圧力は特に規定されないが、 1×10^{-2} Pa から 200 kPa の圧力範囲とするのが容易である。最も容易なのは100 kPa（大気圧）程度である。

【0037】

ガスボンベ2に収容された原料ガスには、 CH_2 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 CH_4 、 $\text{CH}_3(\text{OH})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ などの炭化水素系ガス若しくはCO、 CO_2 などのガスを利用できる。また、トルエン、キシレンなどのCを含む有機溶媒を気化させて反応炉に導入してもよい。更に、アルコールの蒸気でも良い。中でも効率的なのは、分解温度が低い C_2H_2 、CO及びトルエン、キシレンなどの有機溶媒である。また、これらと比較して熱分解しにくい C_2H_4 を使う場合には、熱フィラメントCVD法（日本公開特許公報2001-240403参照）を用いると良い。

【0038】

ガスボンベ3に収容された特定ガスには、He、Ne、Arなどの希ガス（不

活性ガス) 若しくは H_2 , N_2 ガスなどが利用できる。フッ化ガス若しくは塩化ガスを用いても良い。中でも、反応性が低いため、効率的に炭素物質を合成できるのは、 He および Ar ガスである。特に、熱容量の関係から、 Ar ガスの方がより好適である。尚、フッ化ガス若しくは塩化ガスは、微量を混入させて、炭素物質の化学修飾を行うのに適している。

【0039】

ガス流量制御器 4 には、市販のガス流量計若しくはマスフローコントローラが利用できる。

【0040】

触媒 5 には、 Ni 又はこれらの酸化物 (NiO 等) から選択された 1 つの材料と、 In 又はこれらの酸化物 (In_2O_3 等) から選ばれた 1 つの材料を少なくとも含む触媒を、パウダー (混合粉末) 状態で基板 6 上に載置する。または、パウダーを液体に溶かした状態で基板 6 上に塗布する。もしくは、1 層の混合膜又は 2 層の積層膜 (積層順序は特に規定されない) の状態で、電子ビーム蒸着や真空アーク蒸着などの薄膜形成法で基板上に被着して使用する。

【0041】

加熱装置 7 には、通常電気炉を用いるが、高温蒸気加熱器を用いても良いし、赤外線加熱器を用いてもよい。この中で、電気炉を使うのが最も安価である。ボイラーの廃熱が利用できる場合には、高温蒸気加熱が経済的である。また、赤外線加熱器は瞬間的に温度を上昇させられるという利点がある。

【0042】

触媒 5 を担持する基板 6 には、 $1000^{\circ}C$ に耐えるシリコン、耐熱ガラス、セラミックス、黒鉛、金属などが利用できる。

【0043】

排気装置 8 は、単純なバブラーでよい。排気ガスをバブラーに通すことで大気への反応炉 1 への逆流を防止できる。また、排気ポンプを利用してよい。排気ポンプ若しくは真空ポンプを用いれば、確実な排気が可能である他、反応炉 1 内の圧力を調整できるという利点がある。

【0044】

図2(a)は、本発明の実施の形態に係る電子放出素子を有する電子放出装置の断面図である。この電子放出素子は、本発明の製造方法によって得られた炭素物質を電子放出材料として使用している。

【0045】

図2(a)において、ガラス基板201(基板)と、ガラス基板202(封止部材)と、ガラス基板201及び202の周囲を封着するガラスの側面板203(封止部材)から、真空容器200が構成される。

【0046】

ガラス基板201の上には、第1電極としてのカソード電極204が、アルミニウム等の金属の蒸着等により形成されている。カソード電極204の上には、炭素物質を含むペーストを塗布して電子放出材料205の層が形成されている。また、ガラス基板201に対向するガラス基板202の上には、電子放出材料205に対向して、第2電極としてのアノード電極206が、アルミニウム等の金属の蒸着等により形成されている。アノード電極206の上には、 $ZnO:Zn$ 等の蛍光体層207が、スクリーン印刷法等により形成されている。

【0047】

上記2極管構造の電子放出装置において、カソード電極204とアノード電極206の間に電圧を印加すると、カソード電極204に接続された炭素物質から電子が放出される。放出された電子はアノード電極206に引き寄せられ、蛍光体層207に射突して光が放出される。このとき、炭素物質の表面には線状体(炭素繊維)が存在するため、低電圧駆動によっても、より効率的に電子放出が行われる。

【0048】

図2(b)は、本発明の実施の形態に係る電子放出素子を有する他の電子放出装置の断面図である。尚、図2(a)と同一構成については、同一番号を付して説明を省略する。図2(a)と異なるのは、ガラス基板201の上に、電子放出材料205に対向して、第2電極としての金属メッシュからなるグリッド電極208が形成されている点である。

【0049】

上記 3 極管構造の電子放出装置において、カソード電極 2 0 4 とゲート電極 2 0 8 の間に電圧を印加すると、カソード電極 2 0 4 に接続された炭素物質から電子が放出される。同時に、アノード電極 2 0 6 に所定の電圧を印加すると、放出された電子はアノード電極 2 0 6 に引き寄せられて、蛍光体層 2 0 7 に射突して光が放出される。このとき、炭素物質の表面には線状体（炭素繊維）が存在するため、低電圧駆動によっても、より効率的に電子放出が行われる。

【0 0 5 0】

以下、本発明を、更に詳細に説明する。もちろん、本発明は、以下の実施例に限定されるわけではなく、様々な設計変更が可能である。

【0 0 5 1】

【実施例】

本発明の第 1 実施例は、図 1 の装置を用い、反応炉 1 としては、直径 4 5 mm で長さ 5 0 0 mm の石英管を使用した。加熱装置 7 としては、長さ 3 0 0 mm の電気炉（有効加熱長さ 2 0 0 mm）を使用した。排気装置 8 にはバブラーを使用した。触媒基板 6 には、（反応炉 1 の長手方向の）長さ 7 2 mm で幅 2 6 mm の耐熱ガラス基板を用いた。

【0 0 5 2】

触媒 5 には、市販されている N i O パウダーと I n ₂ O ₃ パウダーを混合した触媒微粒子を用いた。N i O パウダーの粒径は 1 μ m、I n ₂ O ₃ パウダーの粒径は 1 μ m、両者の混合比は 1 対 1 （5 0 %：5 0 %）とした。

【0 0 5 3】

触媒 5 は、薬瓶内に原料約 2 g を入れ、少なくとも目視状態で全く偏りが見られないように薬匙を用いて 5 分ほど人力でかき混ぜた。その後、ミル装置（瓶を寝かせて同軸で回転）で 1 0 分間混合した。その後、ガラス基板上に、1 0 m g の触媒 5 を、なるべく粒子が重ならないように（触媒 5 の厚さは厚いところで約 1 mm 程度）2 0 mm×5 0 mm 程度に広げた。

【0 0 5 4】

基板 6 は、電気炉の中央部分に配置した。

電気炉で所定温度に保持した時の温度は、電気炉の中央部分における石英管外

に設置した温度センサーとする制御用熱電対の指示温度である。例えば、700℃設定では、内部温度は700℃～730℃（Heだけを流した場合）である。

【0055】

第1実施例の製造条件は、以下通りである。

- ① 石英管の内部に、触媒微粒子を載置した耐熱ガラス基板を配置する。
- ② 昇温プロセスでは、特定ガスに420ml/minの流量でHeを用いた。石英管内の圧力は大気圧（100kPa程度）とした。電気炉の所定温度を700℃に設定した。室温から700℃までの昇温プロセス時間を60分とした。なお、赤外線加熱炉等を使用すれば、昇温プロセス時間を短くできる。
- ③ 反応プロセスでは、特定ガス（希釈ガス）に420ml/minの流量でHeガスを用いた。原料ガスに180ml/minの流量でC₂H₂ガスを用いた。石英管内の圧力は大気圧とした。電気炉で700℃の所定温度（反応温度）に保持した。反応時間は、原料ガスを導入して3minとし、原料ガスの熱分解を行った。
- ④ 冷却プロセスでは、特定ガスに420ml/minの流量でHeガスを流し、電気炉を止めた。この状態を60分保持し、電気炉の降温を行い、冷却した。
- ⑤ 電気炉が80℃以下に冷却された後、炭素物質が成長した耐熱ガラス基板を石英管から取り出した。

【0056】

第1実施例の炭素物質を、図3乃至図7を用いて説明する。

図3乃至図5は、第1実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質（本発明に係る第1の炭素物質）を示す図である。これらの図は、基板上に形成した炭素物質を撮影した写真である。図3が最も低倍率で撮影したSEM（高分解能走査型電子顕微鏡）写真であり、図4は、倍率を上げて撮影したより高倍率のSEM写真である。図5は、図4の丸印で囲んだ部分の近傍を撮影したTEM（透過型電子顕微鏡）写真である。ここで、図3の炭素物質の構造を概略的に示すと図6のようになる。なお、図5の写真については、分かり易いように引き出し線と数字を追加してある。図4の丸印も同様である。

【0057】

図3乃至図6に示すように、直径 $1\sim 100\mu\text{m}$ のベースとなる構造体10と、その構造体10の表面から放射状に複数成長した直径 200nm 以下（多くは $20\text{nm}\sim 150\text{nm}$ ）の線状体20を有する炭素物質（以下、ナノチューブイガ状粒子と呼ぶ。）が形成されている。また、線状体20は、 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ 程度の長さのことが多い。そして、線状体20の先端部分には、触媒粒子30が存在している。さらに、触媒粒子30の形状は、円錐状もしくは多角錐状であることがわかる。

【0058】

図7は、図3乃至図6に示す炭素物質の全体とその先端触媒部分の2箇所について、EDX分析（Energy Dispersive X-ray analysis：エネルギー分散型エックス線分析）を行った結果をあらわす。図7に示すように、ベースとなる構造体10を含む炭素物質の全体は、炭素を主成分としていることがわかる。ベースとなる構造体10は、NiとInの合金もしくは混合体もしくはそれらの酸化物を含んでいる。また、炭素を含んでいる。

また、構造体10の表面に成長した線状体20も、炭素を主成分としていることがわかる。図5のTEM写真からみて、線状体20は、アモルファス性炭素のチューブ（ファイバー）である。

【0059】

第1実施例における第1の炭素物質の収率は、以下のようにになっている。

- (a) 製造物質中の特定物質の収率は、SEM観察結果から、全生成物中で最大40%程度（残りは成長不良粒子：ナノチューブが伸びていない）である。
- (b) 原料ガスに対する特定物質の収率は、全供給炭素量（原料ガス中炭素量）に対し、最大で0.9wt%である。
- (c) 原料ガスに対する炭素物質の収率（全供給炭素量に対する炭素収率）は、2.25wt%である。

【0060】

次に、本発明の第2実施例について説明する。

第2実施例は、図1の装置を用い、電気炉で 600°C の所定温度に保持して原料ガスの熱分解を行った例を示す。この加熱温度以外については、第1実施例と

同じ製造装置・製造条件を用いた。第2実施例では、原料ガスの流量は250 ml/min以下が好ましい。

【0061】

第2実施例の炭素物質を、図8乃至図12を用いて説明する。

図8乃至図10は、第2実施例に係る炭素物質を示す図である。これらの図は、基板上に形成した炭素物質を撮影した写真である。図8が最も低倍率で撮影したSEM写真である。図9は、ベースとなる構造体部分を、倍率を上げて撮影したより高倍率のSEM写真である。図10は、図9の四角で囲んだ部分の近傍を撮影したTEM写真である。ここで、図8の炭素物質の構造を概略的に示すと図11のようになる。

【0062】

図8乃至図11に示すように、直径1～100 μm の複数のベースとなる構造体10と、この構造体10の表面から各構造体10の間を結んで成長した触媒粒子31を含む直径50 nm～1 μm の線状体21を含んだ炭素物質（以下、ジョイントファイバウェブと呼ぶ。）が形成されていることがわかる。ここで、第2の炭素物質の構造体10の方が、第1の炭素物質の構造体10よりも小さい傾向にある。

【0063】

線状体21の発生地である構造体10となるサイトコア間距離は、5～20 μm である。サイトコアは比較的太い線状部材21とするジョイントファイバで接続されている。ジョイントファイバの太さは50 nm～1 μm 、多いのは200～300 nmのものである。ジョイントファイバは中空（内径5～50 nm）のものが多く、ツイストしている場合もある。ただし、接続されていない場合もあるが、そのケースは少ない。ジョイントファイバとは、触媒31の節を持つ線状体である。節触媒は1箇所が存在している。節触媒の位置は、サイトコア間のほぼ中央である。つまり、節触媒から2つのサイトコアまで略等間隔である。ジョイントファイバには、サイト間を接続するものと、同じサイトに戻るもの（5～20%）がある。

【0064】

線状体 22 として示す同じサイトに戻るジョイントファイバ（以下、ループファイバと呼ぶ。）は、構造体 10 の表面から成長しており、再び同じ構造体 10 の表面に戻るようなループ構造を持つ直径 50 nm \sim 1 μ m で触媒粒子 32 を内含する線状体である。サイト間が接続されていない場合には、すべてのジョイントファイバが同じサイトに戻る。

【0065】

線状体としては、ジョイントファイバやループファイバ以外にも、線状体 20 として示すジョイントレスファイバ（サイトコアから出発しているが、サイト間を結ばず、元のサイトにも戻らない）がある。ジョイントレスファイバは、構造体 10 の表面から 1 本以上成長しており、他の線状体 21, 22 よりも細い（直径 200 nm 以下、多くは 20 nm \sim 150 nm）の線状体である。この線状体 20 は、第 1 実施例の線状体 20 と同じものである。ジョイントレスファイバは、中空（内径 2 \sim 20 nm）のことが多い。先端成長しているもの（触媒 30 は先端のみ一箇所）と、複数の触媒節を持つもの（先端にも触媒 30 が存在）とがある。複数節触媒 30 を持つファイバの場合、ツイストしている。

【0066】

ジョイントファイバは、5 \sim 30 μ m 程度の長さのことが多い。ジョイントレスファイバは、0.5 \sim 30 μ m 程度の長さのことが多い。これらの線状体 20, 21, 22 は、いずれも炭素繊維であり、アモルファス性である。

なお、第 2 の炭素物資は、全体としては片状粒子として得られる。

【0067】

触媒は、ジョイントファイバの中央部（節部）、ジョイントレスファイバの先端および節部だけでなく、サイトコア部にも存在している。この中で、ジョイントファイバの触媒は、円錐もしくは多角錐を 2 つくっ付けた形になっている。二次元的には、菱形に見える。大きさはおよそ 50 nm \sim 1 μ m（ファイバ径と同じ）である。また、ジョイントレスファイバの触媒は、先端触媒は円錐状もしくは多角錐状である。触媒 30, 31, 32 は、Ni（もしくはその酸化物）及び In（もしくはその酸化物）もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体の状態と考えられる。

【0068】

特に、図10のTEM写真において、触媒が四角に写っているため、ジョイントファイバのジョイント触媒31の形状は双対円錐（あるいは双対多角錐）であると判断できる。また、ジョイントレスファイバとイガ状ナノファイバの先端触媒30は、円錐状もしくは多角錐状の形状である。

【0069】

図12は、図8乃至図11に示す炭素物質の全体と構造体10（図9の丸印で示す部分）と線状体31の触媒部（図9の四角印で示す部分）の3つの部分について、EDX分析を行った結果をあらわす。図12に示すように、ベースとなる構造体10は、炭素と金属又は金属酸化物を含むことがわかる。同様に、Ni及びInを含んでいると考える。また、それら（NiおよびIn）が酸化していると考えられる。更にまた、構造体10の表面に成長した線状体31も、炭素を主成分としていることがわかる。これは、線状体30、32についても同様である。

【0070】

第2実施例における第2の炭素物質の収率は、以下のようになっている。

（a）製造物質中の特定物質の収率は、SEM観察結果から、全生成物中で90%以上である。

（b）原料ガスに対する特定物質の収率は、全供給炭素量（原料ガス中炭素量）に対し、最大で30wt%である。

（c）原料ガスに対する炭素物質の収率（全供給炭素量に対する炭素収率）は、33wt%である。

【0071】

なお、第2実施例における第2の炭素物質を、酸素が存在しない雰囲気中で加熱すると、アモルファス成分がグラファイト結晶化するため、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーの製造に使用できる。

【0072】

次に、本発明の第3実施例について説明する。

第3実施例は、図1の装置を用い、触媒5として、NiとInの混合パウダー

を使用した例を示す。この触媒以外については、第1実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

【0073】

図13は、第3実施例に係る炭素物質を示す図である。この図は、基板上に形成した炭素物質を撮影したSEM写真である。図13から、第1実施例とほぼ同じような炭素物質が生成していることがわかる。ただし、第1実施例の炭素物質と比較して、構造体の表面に成長する線状体が短くなっている。

【0074】

次に、本発明の第4実施例について説明する。

第4実施例は、図1の装置を用い、触媒5に Fe_2O_3 を追加して、その混合比を1:1:1としたものを使用した例を示す。この触媒以外については、第2実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

【0075】

図14は、第4実施例に係る炭素物質を示す図である。この図は、基板上に形成した炭素物質を撮影したSEM写真である。図14から、第2実施例の炭素物質とほぼ同じ炭素物質が生成していることがわかる。

【0076】

次に、実施例5乃至実施例9を用いて、第1の炭素物質と第2の炭素物質を合成する製造条件を特定するために行った実験結果について説明する。以下の各実施例では、触媒として NiO と In_2O_3 を使用した例に基づいて説明するが、他の触媒の組み合わせについてもほぼ同様の結果である。

【0077】

(1) 触媒比率依存性について

本発明の第5実施例は、図1の装置を用い、触媒5の混合比率(wt%)を変更したものを使用した例を示す。この触媒の混合比率以外については、第1実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

図15(a)は NiO と In_2O_3 の混合比を2対8とした場合に基板上に形成された炭素物質のSEM写真である。同様にして、図15(b)は4対6とした場合、図15(c)は6対4とした場合、図15(d)は8対2とした場合の

SEM写真である。

【0078】

図15 (a) から、混合比2対8の場合、炭素物質は珊瑚状に成長している。図15 (b) から、混合比4対6の場合、炭素物質は第1の炭素物質であるナノチューブイガ状粒子に成長している。図15 (c) から、混合比6対4の場合、炭素物質はナノチューブイガ状粒子に成長している（ただし、図15 (b) と比較して線状体の長さが短い傾向にある）。図15 (d) から、混合比8対2の場合、触媒が微粒子を形成しているが、炭素の堆積は少ないことがわかる。

図15 (a) 乃至図15 (d) から、同一の製造条件のもとでは、触媒比率が4対6～6対4において、ナノチューブイガ状粒子が成長することがわかる。

【0079】

(2) 反応温度依存性について

次に、本発明の第6実施例は、図1の装置を用い、反応温度を300℃～800℃の範囲に変更（拡大）した例を示す。この反応温度以外については、第1実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

【0080】

図16は、反応温度と、炭素固定速度及び成長した炭素物質の種類を示す図である。ここで、炭素固定速度 (min^{-1}) とは、 $(\text{回収量} - \text{触媒量}) \div (\text{触媒量} \times \text{反応時間})$ で求められる、単位時間 (1min) 当たりに投入触媒量の何倍の炭素物質が得られるかをあらわす数値である。

【0081】

図17は、図16の温度範囲で成長した炭素物質を示すSEM写真である。図17 (a) は、不定形カーボンに成長した炭素物質を示す。図17 (b) は、第2の炭素物質であるジョイントファイバウェブ (JFW) に成長した炭素物質を示す。図17 (c) は、第1の炭素物質であるナノチューブイガ状粒子に成長した炭素物質を示す。図17 (d) は、ナノチューブイガ状粒子に成長した炭素物質を示す（ただし、図17 (c) と比較して線状体の太さが細い傾向にある）。

図16及び図17から、同一の製造条件のもとでは、550℃～700℃の範囲でジョイントファイバウェブが成長する。同様に、675℃～750℃の範囲

でナノチューブイガ状粒子が成長することがわかる。

【0082】

(3) 触媒基板位置依存性について

次に、本発明の第7実施例は、図1の装置を用い、触媒基板の位置を電気炉の中央から変更して、熱分解を行った。また、触媒比率を4対6にした。さらに、触媒量を30mgにした例を示す。これ以外については、第1実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

【0083】

図18は、基板位置と、炭素固定速度と電気炉内実温度と成長した炭素物質の種類の関係を示す図である。ここで、図中の丸印の点を結んだ線は、基板位置に対する電気炉内実温度を示し、図中の四角印の点を結んだ線は、基板位置に対する炭素固定速度を示している。

【0084】

ここで、基板位置については、電気炉の中心をゼロとした場合に、原料ガス及び特定ガス（希釈ガス）が流入する上流側にズレた位置をマイナスの数値で示している。同様に、原料ガス及び特定ガス（希釈ガス）が流出する下流側にズレた位置をプラスの数値で示している。

なお、実験は、触媒5を被着した基板6を反応炉内の3カ所に同時に配設してプロセスを行った。

【0085】

図19は、図18の基板位置で成長した炭素物質を示すSEM写真である。

図19(a)に示すように、基板位置が-80乃至-30の範囲では、ジョイントファイバウェブ(JFW)が成長している。また、図19(b)に示すように、基板位置が-30乃至+30の範囲では、ナノチューブイガ状粒子が成長している。さらに、図19(c)及び図19(d)に示すように、基板位置が+30乃至+80の範囲では、ナノチューブイガ状粒子（ただし、図19(b)と比較して線状体の太さが細い針状のナノチューブ針状粒子やイガ状粒子のつぼみになっている）が成長していることがわかる。

【0086】

ここで、通常のイガ状粒子と特殊なイガ状粒子（針状イガ粒子）の違いは、以下の通りである。

通常のイガ粒子は、ファイバ先端に触媒又は触媒酸化物を含む粒子を持つ。成長メカニズムは先端成長である。成長方向が放射状になっている。ファイバ径は 200 nm 程度、長さが 100 nm～100 μ m である。

針状イガ粒子は、ファイバ先端に触媒粒子を持たない。成長メカニズムは根元成長である。成長方向は全体的に見れば放射状であるが、ローカルには並行に成長している。ファイバ径は 10 nm～80 nm（要するに通常イガ粒子より細い）、長さが 100 nm～5 μ m である。

【0087】

（4）ガス流量依存性について

次に、本発明の第8実施例は、図1の装置を用い、原料ガスと特定ガスの流量を変更した例を示す。これ以外については、第1実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

【0088】

図20は、総ガス量と、原料ガス含有率と成長した炭素物質の種類の関係を示す図である。図20に示すように、同一の製造条件のもとでは、総ガス流量（原料ガスの流量と特定ガスの流量を足したもの）が多い方が、ジョイントファイバウエブが成長し易いことがわかる。同様に、総ガス流量の内、原料ガスの流量が多い方が、ジョイントファイバウエブが成長し易いことがわかる。

ここで、図20の①で示す領域では、イガ状粒子が選択的に成長し、②で示す領域では、イガ状粒子とジョイントファイバウエブの両方が成長し、③で示す領域では、ジョイントファイバウエブが選択的に成長する。

【0089】

（5）反応時間依存性について

次に、本発明の第9実施例は、図1の装置を用い、反応時間を 1 min～12 min の範囲に変更した。また、触媒比率を 4 対 6 にし、触媒量を 30 mg にした例を示す。これ以外については、第1実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

【0090】

図21は、反応時間と、炭素固定速度と電気炉内実温度と成長した炭素物質の種類の関係を示す図である。ここで、図中の丸印の点を結んだ線は、反応時間に対する総生成量を示し、図中の四角印の点を結んだ線は、反応時間に対する炭素固定速度を示している。図21に示すように、同一の製造条件のもとでは、反応時間が6分未満でナノチューブイガ状粒子が成長する。同様に、反応時間が6分以上で全体の80%以上がジョイントファイバウェブに成長することがわかる。また、図21の楕円形の印で示すように、反応時間が6分で総生成量が飽和することがわかる。

【0091】

上記実施例5乃至実施例9から、以下のような知見を得た。

- ① 触媒についてみると、Ni又はNiの酸化物とIn又はInの酸化物を含んだ触媒を用いることにより、ナノチューブイガ状粒子（第1の炭素物質）と、ジョイントファイバウェブ（第2の炭素物質）が合成可能であることがわかった。
- ② 触媒の混合比率についてみると、3対7～7対3の範囲が利用可能であり、好ましくは4対6～6対4の範囲が好適であることがわかった。
- ③ 反応熱量についてみると、ナノチューブイガ状粒子の方が高い反応熱量を必要とし、ジョイントファイバウェブは、ナノチューブイガ状粒子よりも低い反応熱量で生成可能であることがわかった。
- ④ 触媒基板位置についてみると、電気炉中心からの位置は、ナノチューブイガ状粒子は-25mm～+25mm、ジョイントファイバウェブは-80mm～0mmが好ましいことがわかった。

【0092】

- ⑤ 反応温度についてみると、ナノチューブイガ状粒子は675℃～750℃、ジョイントファイバウェブは550℃～700℃が好ましい。特に好適なのは、ナノチューブイガ状粒子は675℃～725℃、ジョイントファイバウェブは600℃～650℃であることがわかった。
- ⑥ 原料ガス含有量についてみると、ナノチューブイガ状粒子は10%～40%、ジョイントファイバウェブは20%～50%の範囲が好ましいことがわかった。

⑦ 総ガス流量についてみると、ナノチューブイガ状粒子は $180 \sim 600 \text{ ml/min}$ 、ジョイントファイバウエブは $300 \sim 720 \text{ ml/min}$ の範囲が好ましいことがわかった。

⑧ 収量についてみると、ジョイントファイバウエブは、ナノチューブイガ状粒子のおよそ5倍の収量であることがわかった。

【0093】

次に、本発明の第10実施例について説明する。

第10実施例は、第2実施例と同じ製造装置・製造条件を用いた。

図22は、第10実施例に係る第3の炭素物質を示す図である。この図は、基板上に形成した炭素物質を撮影したSEM写真である。ここで、図22の炭素物質の構造を概略的に示すと図23のようになる。

【0094】

図22及び図23に示すように、第3の炭素物質は、直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のベースとなる構造体10と、構造体10の表面から成長しており、再び同じ構造体10の表面に戻るようなループ構造を持つ直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ で触媒粒子32を内含する線状体22を有する。これは、第2実施例の炭素物質のループファイバと同じものである。ループファイバ22は、触媒32の節を持つ線状体である。節触媒は1箇所が存在している。節触媒の位置は、ループファイバのほぼ中央である。つまり、節触媒からサイトコアまで略等間隔である。

【0095】

線状体としては、ループファイバ以外にも、線状体20として示すジョイントレスファイバがある。これは、第1実施例の炭素物質のファイバと同じものである。

なお、この第3の炭素物質は、第2の炭素物質と一緒に生成することが多い。また、第3の炭素物質のEDX分析を行った結果は、図12に示す第2の炭素物質と同様である。

【0096】

上記の各実施例では、触媒5として NiO と In_2O_3 を組み合わせたものと

Ni と In を組み合わせたものなどを使用した³が、Ni と In₂O₃ を組み合わせた触媒、NiO と In を組み合わせた触媒などでも、同様の炭素物質を製造できる。

【0097】

なお、触媒粒子として、高純度化学製の Ni (型番: NIE02PB、粒子サイズ: 2~3 μm)、NiO (型番: NIO02PB、粒子サイズ: 7 μm、純度: 99.9%)、In (型番: INE01PB、粒子サイズ: 45 μm、純度: 99.9%)、In₂O₃ (型番: INO0.PB、粒子サイズ: 1 μm、純度: 99.99%) を使用した。

【0098】

上記の各実施例では、触媒 5 としてパウダー状のもの基板 6 に載置して使用したが、混合膜や 2 層膜などの状態で使用してもよい。

ここで、触媒基板法 (基板上に触媒を成膜する) は、触媒の膜厚を制御することで生成物の制御が容易で、基板全域で均一合成が可能という特長を有する。これに対して、触媒パウダー法は、成膜プロセスが不要で、市販のパウダー (微粒子) で生成可能であり、大量合成 (基板法の約 10 倍) が可能という特長を有する。

【0099】

この金属微粒子触媒 5 の内、Ni や NiO などは、炭素の吸収、繊維状炭素物質の排出・析出に寄与しており、In や In₂O₃ などは、Ni 等の作用を増幅していると判断される。

【0100】

特定ガスを流す目的は、反応炉 1 内に全流量の内一定流量以上を流さないと、何処を流れるか不明なためである。例えば、不活性ガスを流さず、原料ガスのみを低流量で導入しても、原料が触媒を遭遇する確立が少ない。また、希釈中とそうでない場合とで、原料ガスの分解の仕方が変わる可能性が有る。

【0101】

特定ガスの希釈率 (=原料ガス / (原料ガス + 希釈ガス)) は、実験結果から見て、5~40% が適当である。また、特定ガスの流量は、(反応炉管径 45 m

m、有効加熱長さ 200 mm に対し) 800 ml/min 以下が好ましい。

炭素含有ガス (原料ガス) の流量は、(反応炉管径 45 mm、有効加熱長さ 200 mm に対し) 250 ml/min 程度かそれ以下が好ましい。

【0102】

反応プロセスにおける反応時間は、原料ガスを導入して 3 min としたが、これに限定されない。例えば、石英管径 45 mm (有効加熱長さ 200 mm) に対し、10 mg の触媒を使用した場合には 10 分以下となる。特に、原料ガス流量 180 ml/min、触媒量 30 mg の場合には、7 min で飽和し、最大収量は約 110 mg (元の触媒量を含む) となる。また、原料ガスは、 C_2H_2 ガス以外の炭素含有ガスを用いてもよい。

【0103】

また、単純熱 CVD 法 (今回の方法) では、原料ガス流量およびその熱分解速度の観点から、最低 1 min 程度の時間が必要と判断する。しかし、熱フィラメントやプラズマで支援した場合、より短時間 (1 秒) 程度で反応する可能性もある。さらに、原料ガス流量を少なくすれば、長時間の製造時間が必要になる。また、触媒量を増やせば、長時間の製造が可能となる。

【0104】

第 1 の炭素物質と第 2 の炭素物質は、反応温度により作り分けることが可能である。すなわち、ナノチューブイガ粒子では 675℃~750℃、ジョイントファイバウエブでは 550℃~700℃である。より適切なのは、ナノチューブイガ粒子では 675℃~725℃、ジョイントファイバウエブでは 600℃~650℃である。ここで、重複する温度範囲 (675℃~700℃) では、どちらか一方が生成する場合と、両方が生成する場合がある。

【0105】

冷却プロセスのポイントは、合成物質 (炭素物質) が十分に冷えるまで (400℃以下、通常は 200℃以下) は、酸素と遭遇させないことである。これは、炭素物質を高温で酸素に触れさせると、生成物が酸化 (燃焼) するためである。

【0106】

次に、第 1 実施例の第 1 の炭素物質と第 2 実施例の第 2 の炭素物質の生成メカ

ニズムについて説明する。これについては不明な点が多いが、発明者は次のような生成メカニズムによって形成されると考える。

【0107】

図24は、第1の炭素物質の生成モデルを示す図である。ここで、図24(b)および図24(c)は、図24(a)の四角部分の拡大図である。

図24(a)に示すように、まず、Ni(もしくはその酸化物)及びIn(もしくはその酸化物)もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体がコア微粒子(構造体10)を形成する。ここで、図22(b)は、コア微粒子の表面の拡大図である。

【0108】

次に、図24(b)及び図24(c)に示すように、コア粒子の表面においてシード粒子(構造体表面の触媒11)が形成される。コア粒子の表面から、シード触媒(触媒11の全部又は一部が脱離した触媒30)が脱離しつつ、チューブ状ナノファイバ(線状体20)を形成する。シード触媒の形状は、円錐状もしくは多角錐状である。従って、ナノチューブの成長形態は先端成長である。触媒表面に炭素が溶解込み、過飽和状態になって、炭素を繊維状に析出する。錐状触媒の先端には炭素が侵入しにくいので、析出する炭素繊維はチューブ状となる。

【0109】

図25は、第2の炭素物質の生成モデルを示す図である。ここで、図25(b)および図25(c)は、図25(a)の四角部分の拡大図である。

図25(a)及び図25(b)に示すように、Ni(もしくはその酸化物及びIn(もしくはその酸化物)もしくはそれらの合金又は合金酸化物もしくはそれらの混合体がサイトコア粒子(構造体10)の前駆体を形成する。それらの表面および境界においてシード粒子(構造体表面の触媒11, 12, 13:それぞれの全部又は一部が脱離したものが触媒30, 31, 32であると考え)が形成される。このシード粒子は、双対円錐(両円錐)状もしくは双対多角錐状である。

【0110】

次に、図25(c)に示すように、このシード粒子(触媒11)の両側に炭素

繊維（線状体 21）が析出する。従って、サイトコア前駆体の境界領域のシード粒子に析出する繊維がサイトコアを引き離す。一方、サイトコア前駆体の表面のシード粒子（触媒 12）に析出する繊維（線状体 22）は、同一のサイトコアに接続するようにループ状にジョイントナノファイバを形成する。また、サイトコア前駆体の表面のシード粒子（触媒 13）に析出する繊維（線状体 20）は、サイトコアに接続しないジョイントファイバより細いチューブ状ナノファイバであるジョイントレスファイバを形成する。

【0111】

このようにして、第 2 の炭素物質（ジョイントウェブファイバ）は、サイトコア粒子（金属または酸化物）、サイトコア粒子間を結ぶジョイントファイバ、同一のサイトコア粒子に接続しているジョイントファイバ、およびサイトコア粒子から発生したジョイントファイバより細いチューブ状ナノファイバ（ジョイントレスファイバ）で構成される。このうち、最後のジョイントレスファイバは、ナノチューブイガ粒子のそれと同様である。

【0112】

なお、第 3 の炭素物質については、サイトコア粒子（構造体 10）がはじめに分離して形成されており、ジョイントファイバが形成されないということ以外は、第 2 の炭素物質の生成モデルと同様であると考えられる。

【0113】

図 26 は、電子放出素子の電子放出特性を測定するための装置を示している。この測定装置は、本発明の炭素物質を電子放出材料として使用した電子放出素子（電子放出源）の電子放出特性を測定するためのものである。

【0114】

図 26 において、真空チャンバ 100 中に、ガラスからなる基板（カソード基板）101 とガラスからなる基板（アノード基板）102 を対向配置する。基板 101 の上には、ITO からなるカソード電極 103 と、本発明の第 1 の炭素物質 104 を含む層（エミッタ層）を形成する。基板 102 の上には、アルミニウムからなるアノード電極（兼引き出し電極）105 を形成する。基板 101 と基板 102 間の距離は、 $25\ \mu\text{m}$ に設定する。また、カソード電極 103 とアノード

ド電極 1 0 5 との間には、直流電源 1 0 6 及び電流計 1 0 7 を直列接続した。

【0 1 1 5】

図 2 7 及び図 2 8 は、図 2 6 の測定装置を用いて、第 1 の炭素物質を電子放出材料として使用した電子放出素子の電子放出特性を示すデータである。

図 2 7 は、電圧 (V) - 電流 (I) 特性の評価結果を示す。また、図 2 8 は、その F o w l e r - N o r d h e i m (F - N) プロットを示す。図 2 7 及び図 2 8 に示すように、電界電子放出が行われていることがわかる。

【0 1 1 6】

ここで、第 1 の炭素物質 1 0 4 を含む層については、生成された第 1 の炭素物質を粉碎処理してペーストにし、カソード電極 1 0 3 上に所定のパターンで印刷形成した後、5 0 0 °C で 1 0 分間大気焼成を行うことにより形成した。

【0 1 1 7】

上記測定では、基板 1 0 1 と基板 1 0 2 間の距離を 2 5 μ m に設定した。しかし、炭素物質は、基板 1 0 1 上から盛り上がった状態で被着されている。このため、炭素物質とアノード電極 1 0 5 との間の実際の距離は、2 5 μ m よりも短くなっている。

【0 1 1 8】

本発明の第 2 の炭素物質を電子放出材料として使用した電子放出素子の電子放出特性についても、同様である。

ここで、第 2 の炭素物質 (ジョイントウェブファイバ) を電子放出材料に使用する場合には、ジョイントレスファイバは電子放出に寄与する。しかし、ジョイントファイバはほとんど電子放出に寄与しないと考えられる。このため、第 2 の炭素物質全体に超音波分散処理及び／又は機械的な分散処理を施して、触媒部分でジョイントファイバを分離させた状態で使用するのが好適である。これは、第 3 の炭素物質についても同様である。

【0 1 1 9】

【発明の効果】

本発明によれば、新規な炭素物質とその製造方法を提供することができる。特に電子放出素子に適した炭素物質及びその製造方法を提供することができる。ま

た、本発明によれば、電子放出特性に優れた電子放出素子を提供することができる。さらに、本発明によれば、各種母体との密着性等に優れた複合材料を提供することができる。特に、電磁波の吸収に優れた電磁波吸収剤を提供することができる。

【0 1 2 0】

それから、一次電池の電極、二次電池の電極あるいは二次電池の電極への混合材料、燃料電池の触媒担持体、ガス貯蔵装置のガスを蓄える材料、ガス・液体浄化装置のフィルタ、潤滑材、金属やセラミックス、ガラスなどの研磨剤に適した炭素物質及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態に係る炭素物質の製造方法に使用する製造装置の概略図である。

【図 2】

本発明の実施の形態に係る電子放出素子を使用した電子放出装置の断面図である。

【図 3】

本発明の第 1 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第 1 の炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 4】

本発明の第 1 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第 1 の炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 5】

本発明の第 1 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第 1 の炭素物質を示す T E M 写真である。

【図 6】

本発明の第 1 実施例に係る第 1 の炭素物質の構造を概略的に示した図である。

【図 7】

本発明の第 1 実施例に係る第 1 の炭素物質の構成成分を分析した結果を示す図

である。

【図 8】

本発明の第 2 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第 2 の炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 9】

本発明の第 2 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第 2 の炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 1 0】

本発明の第 2 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第 2 の炭素物質を示す T E M 写真である。

【図 1 1】

本発明の第 2 実施例に係る第 2 の炭素物質の構造を概略的に示した図である。

【図 1 2】

本発明の第 2 実施例に係る第 2 の炭素物質の構成成分を分析した結果を示す図である。

【図 1 3】

本発明の第 3 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 1 4】

本発明の第 4 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 1 5】

本発明の第 5 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示す S E M 写真である。

【図 1 6】

本発明の第 6 実施例に係る反応温度と炭素固定速度・成長した炭素物質の種類の関係を示す図である。

【図 1 7】

本発明の第 6 実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示

すSEM写真である。

【図 18】

本発明の第7実施例に係る基板位置と炭素固定速度・電気炉内実温度・成長した炭素物質の種類の関係を示す図である。

【図 19】

本発明の第7実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した炭素物質を示すSEM写真である。

【図 20】

本発明の第8実施例に係るガスの流量と成長した炭素物質の関係を示す図である。

【図 21】

本発明の第9実施例に係る反応時間と炭素固定速度・電気炉内実温度・成長した炭素物質の種類の関係を示す図である。

【図 22】

本発明の第10実施例に係る炭素物質の製造方法によって製造した第3の炭素物質を示すSEM写真である。

【図 23】

本発明の第10実施例に係る第3の炭素物質の構造を概略的に示した図である。

【図 24】

本発明の第1の炭素物質の生成メカニズムを説明するための図である。

【図 25】

本発明の第2の炭素物質の生成メカニズムを説明するための図である。

【図 26】

本発明の実施例に係る電子放出素子の電子放出特性を測定する装置の概略図である。

【図 27】

本発明の実施例に係る第1の炭素物質を使用した電子放出素子の電子放出特性（V-I特性曲線）を示す図である。

【図 2 8】

本発明の実施例に係る第 1 の炭素物質を使用した電子放出素子の電子放出特性（F-N プロット）を示す図である。

【符号の説明】

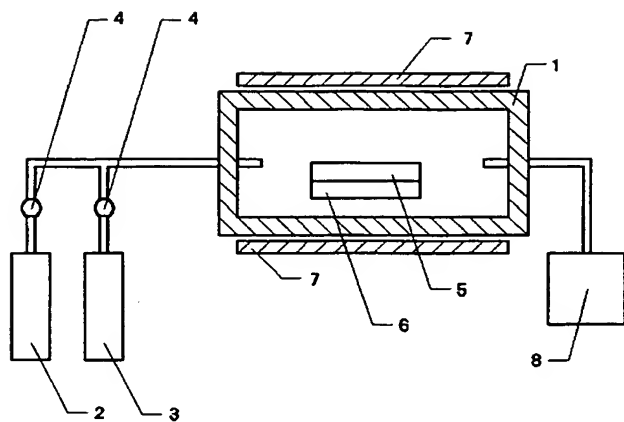
- 1…反応炉（反応容器）、
- 2…原料ガスを供給するガスボンベ、
- 3…特定ガス（希釈ガス）を供給するガスボンベ、
- 4…ガス流量制御器、
- 5…触媒（触媒パウダー、触媒膜など）、
- 6…基板、
- 7…加熱装置、
- 8…排気装置、
- 1 0…構造体（ベースとなる触媒を有する構造体）、
- 1 1, 1 2…構造体表面の触媒、
- 1 3…構造体表面の触媒（複数の構造体の間に存在する触媒）、
- 2 0…線状体（ジョイントレスファイバ）、
- 2 1…線状体（ジョイントファイバ）、
- 2 2…線状体（ループファイバ）、
- 3 0, 3 1, 3 2…触媒粒子、
- 1 0 0…真空チャンバ、
- 1 0 1…基板（カソード基板）、
- 1 0 2…アノード基板、
- 1 0 3…カソード電極（第 1 電極）、
- 1 0 4…炭素物質の層（電子放出材料）、
- 1 0 5…アノード電極（第 2 電極）、
- 1 0 6…直流電源、
- 1 0 7…電流計、
- 2 0 0…真空容器、
- 2 0 1…カソード基板（基板）、

- 2 0 2 …アノード基板（封止部材）、
- 2 0 3 …側面板（封止部材）、
- 2 0 4 …カソード電極（第 1 電極）、
- 2 0 5 …炭素物質を含む電子放出材料、
- 2 0 6 …アノード電極（図 2（a）における第 2 電極）、
- 2 0 7 …蛍光体層、
- 2 0 8 …グリッド電極（図 2（b）における第 2 電極）。

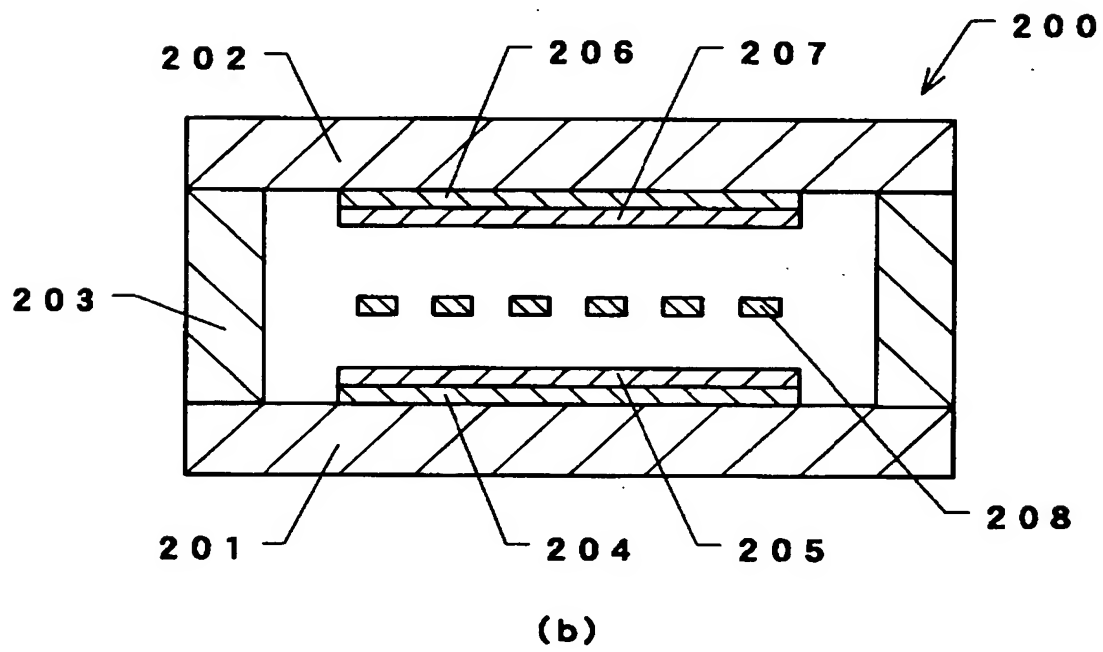
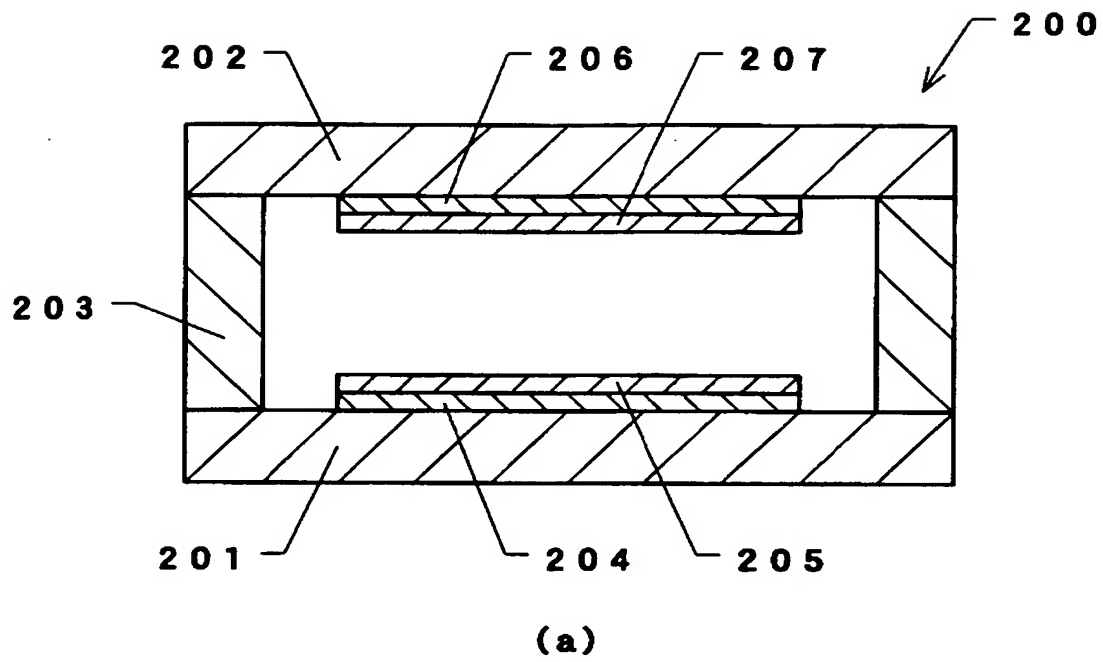
【書類名】

図面

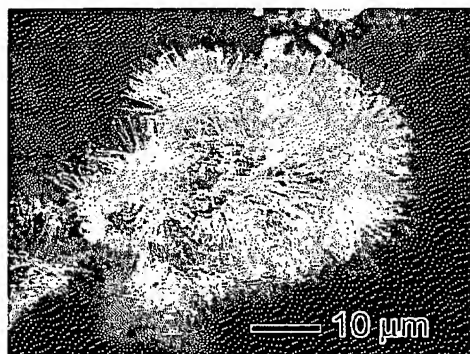
【図 1】



【図 2】



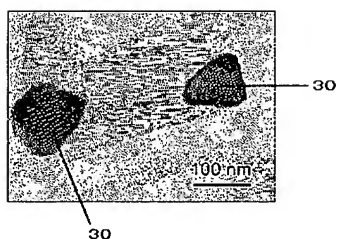
【図 3】



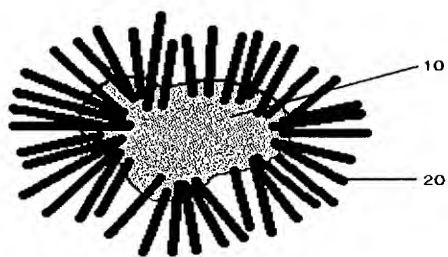
【図 4】



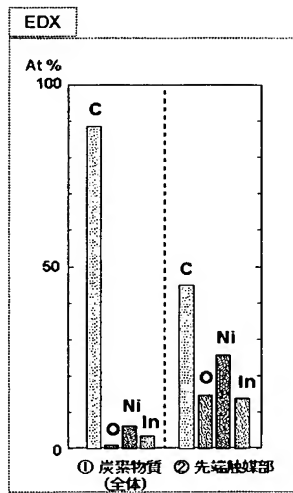
【図 5】



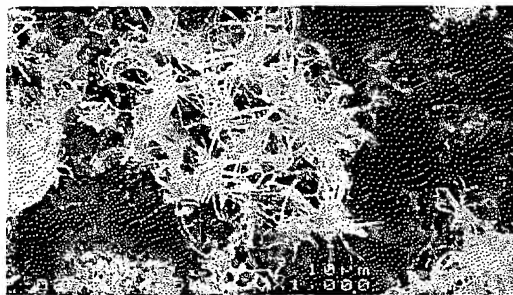
【図 6】



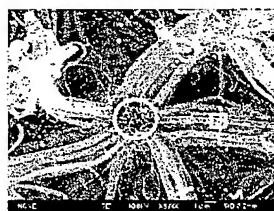
【図 7】



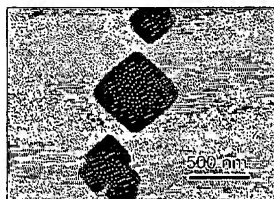
【図 8】



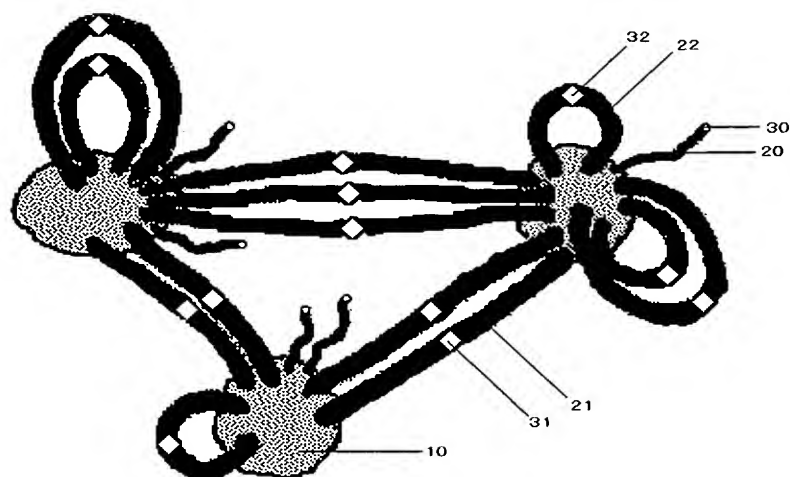
【図 9】



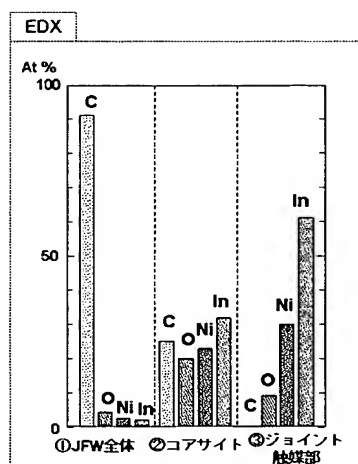
【図 10】



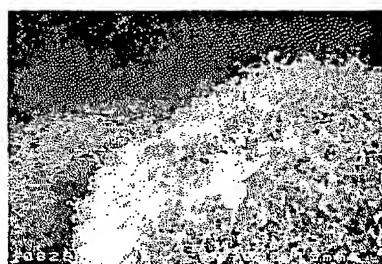
【図 1 1】



【図 1 2】



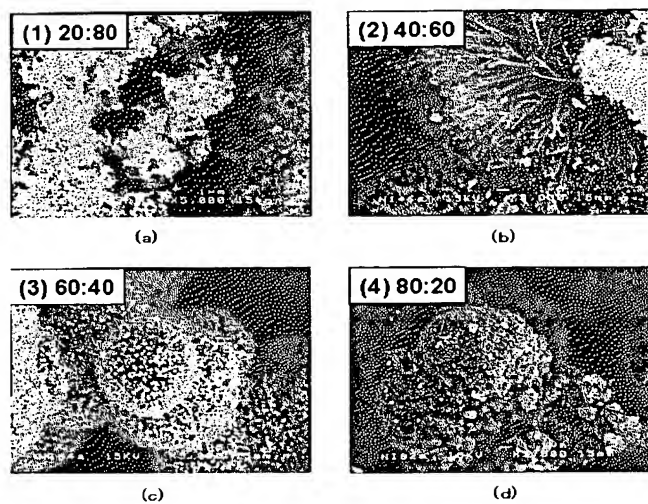
【図 1 3】



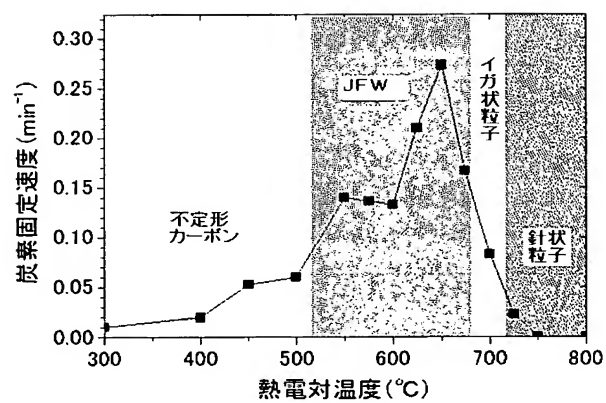
【図 1 4】



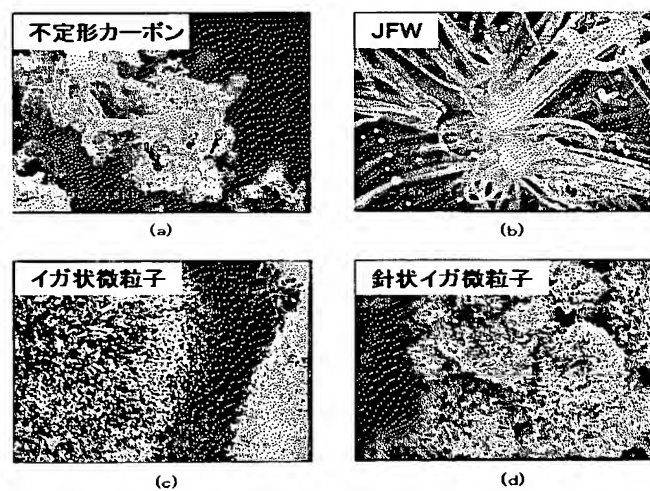
【図 15】



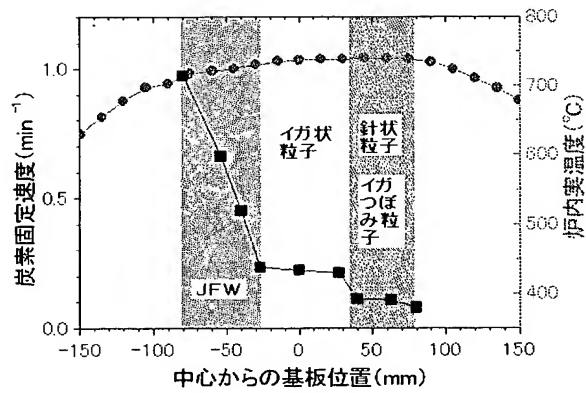
【図 16】



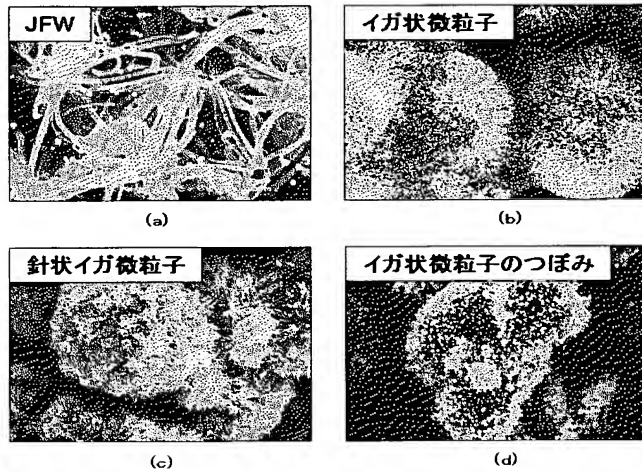
【図 17】



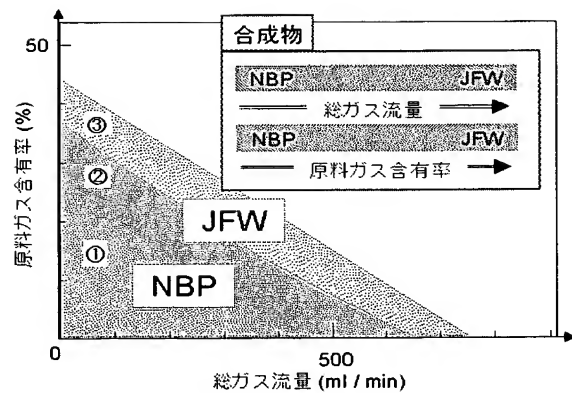
【図 18】



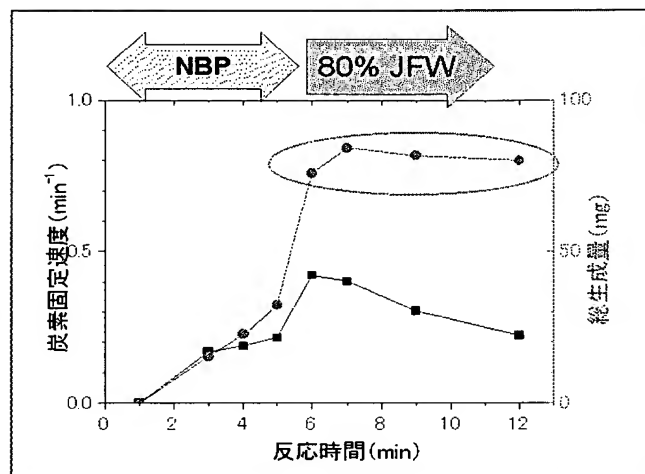
【図 19】



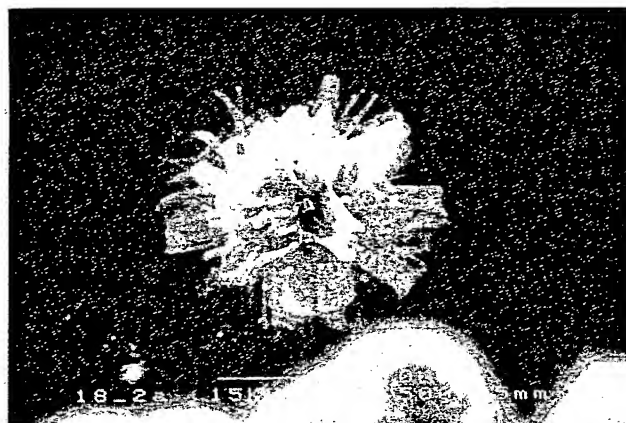
【図 20】



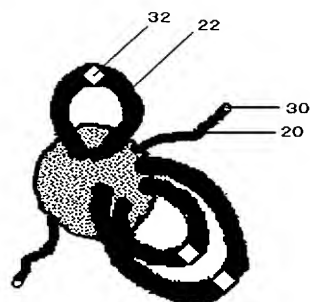
【図 2 1】



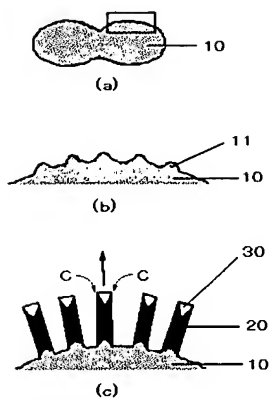
【図 2 2】



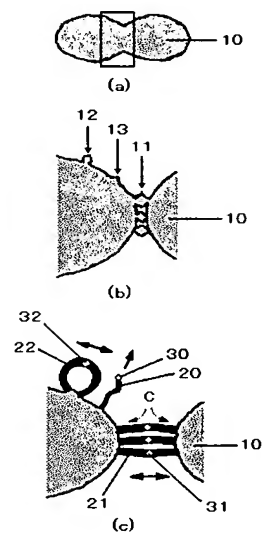
【図 2 3】



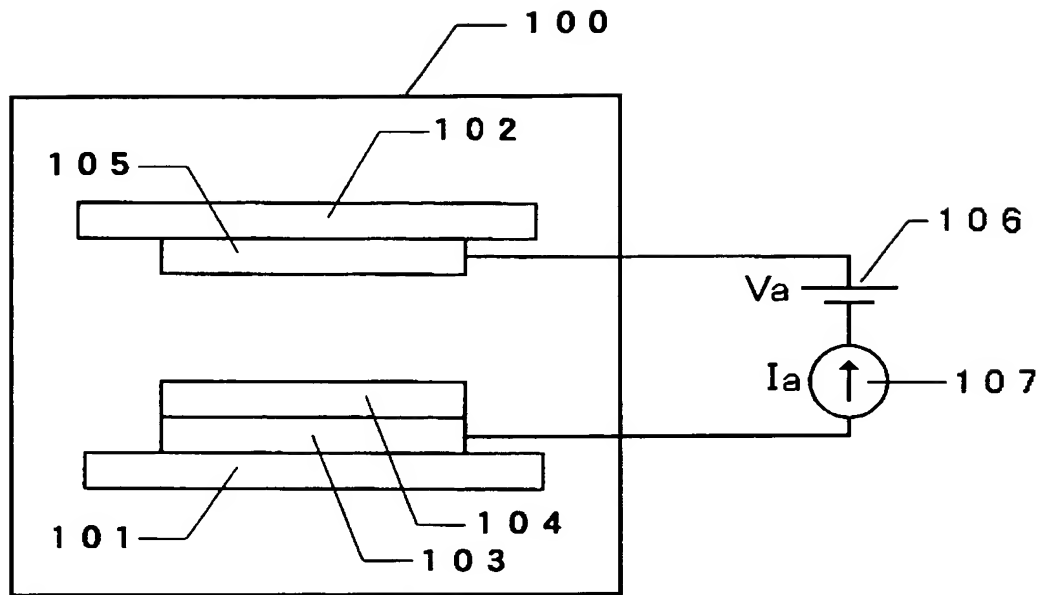
【図 24】



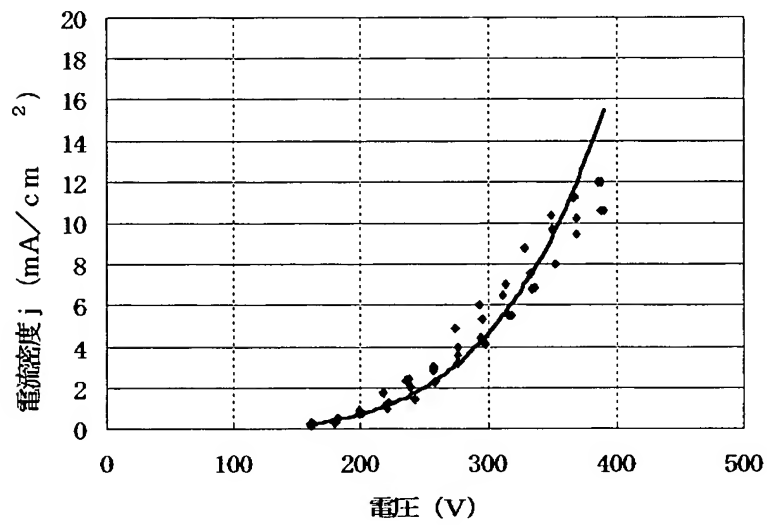
【図 25】



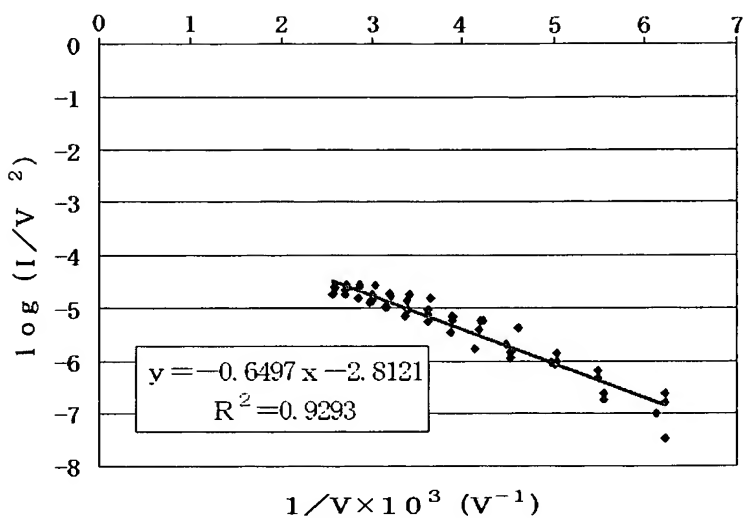
【図 26】



【図 27】



【図 28】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新しい構造を有する炭素物質及びその製造方法を提供する。また、新しい構造を有する炭素物質を電子放出材料として使用した電子放出素子を提供する。

【解決手段】 N i 又は N i の酸化物と I n 又は I n の酸化物を含んだ触媒による触媒 C V D 法を使用して、原料ガスを触媒の近傍で 5 5 0 ℃～7 5 0 ℃の範囲で熱分解させて炭素物質を成長させる。これにより、炭素と金属又は金属酸化物を含む直径 1 ～ 1 0 0 μ m の構造体と、炭素を主成分とするとともに前記構造体の表面から放射状に複数成長しており直径 2 0 0 n m 以下の線状体を有する炭素物質を製造する。

【選択図】 図 3

**認定・付加情報**

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-041835 |
| 受付番号 | 50300266954 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 雨宮 正明 7743 |
| 作成日 | 平成15年 6月 6日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|-------------------------------|
| 【特許出願人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 000201814 |
| 【住所又は居所】 | 千葉県茂原市大芝 629 |
| 【氏名又は名称】 | 双葉電子工業株式会社 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 500208531 |
| 【住所又は居所】 | 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原 1 番地の 3 (1-104) |
| 【氏名又は名称】 | 滝川 浩史 |

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 1 8 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 0 1 8 1 4]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 千葉県茂原市大芝 6 2 9 |
| 氏 名 | 双葉電子工業株式会社 |

特願 2 0 0 3 - 0 4 1 8 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 0 2 0 8 5 3 1]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 5 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原 1 番地の 3 (1 - 1 0 4)

氏 名 滝川 浩史